

日本国特許庁 PCT/JP03/13800
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

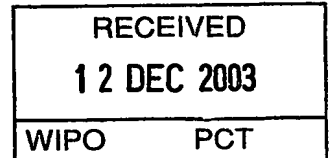
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月31日
Date of Application:

出願番号 特願2002-318262
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-318262]

出願人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
Applicant(s):

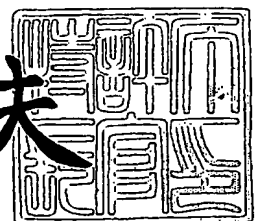


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001801

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07F 7/18

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 サイキ タケアキ

【氏名】 齋木 文章

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 イワイ マコト

【氏名】 岩井 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 脂肪族不飽和結合を含む一価の有機基がケイ素原子に結合した含ケイ素化合物と、(B) 分子中に少なくとも 2 個のメルカプト基を含有するポリサルファイド重合体とを、(C) 有機塩基またはアンモニアおよび (D) 硫黄の存在下に混合することを特徴とする含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法。

【請求項 2】 (A) 成分が脂肪族不飽和結合を含む一価の有機基がケイ素原子に結合したオルガノシランであり、含ケイ素ポリサルファイド系重合体がオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体である、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 脂肪族不飽和結合を含む一価の有機基がケイ素原子に結合したオルガノシランがケイ素原子結合アルコキシ基を有する、請求項 2 記載の製造方法。

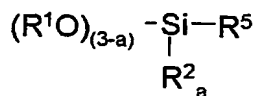
【請求項 4】 (C) 成分が含窒素有機塩基である、請求項 1 記載の含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法。

【請求項 5】 (A) ～ (D) 成分の混合を室温～200℃の温度範囲内で行うことを特徴とする請求項 1 記載の含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法。

【請求項 6】 (A) ～ (D) 成分の混合を不活性気体雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 5 記載の含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法。

【請求項 7】 (A) 式 (1)：

【化 1】



(1)

(式中 R¹は炭素数 1～10 の一価の炭化水素基またはアルコキシアルキレン基、R²は炭素数 1～15 の脂肪族不飽和結合を含まない一価の炭化水素基、R⁵は脂肪族不飽和結合を含む炭素数 2～16 の一価の炭化水素基、a は 0～3 の整数を表す) で示されるオルガノシランまたはその混合物、

(B) 式 (2)：



(式中 R^3 は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、炭素数2～10のアルキレンオキシアルキレン基または式(3)：



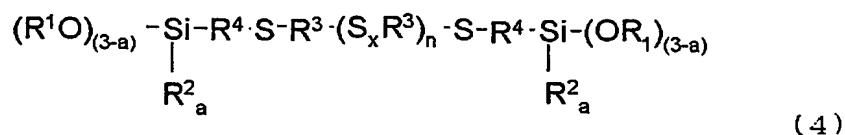
(式中 R^8 は、同一または異種の炭素数1～10のアルキレン基、 m は2～20の整数を表す。)で表される二価の有機基および炭素数3～12のヒドロキシ置換アルキレン基からなる群から選ばれる二価の有機基、 y は平均1.7以上2以下の数、 n は平均値で1～120の数を表す)で示される分子末端メルカプト基封鎖ポリサルファイド重合体を、前記(A)成分に対して10～200モル%となる量、

(C) 含窒素有機塩基を、前記(A)成分に対して0.01～10モル%となる量、

および

(D) 硫黄を、前記(B)成分中の (S_yR^3) で表されるくり返し単位1モルに対して、硫黄原子が1～600モル%となる量を、混合することを特徴とする、式(4)

【化2】



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a および n は上記と同じ、 R^4 は(A)成分中の上記式(1)中の R^5 に含まれる脂肪族不飽和結合と(B)成分のメルカプト基の水素原子が付加反応して生成した残基であり、 x は平均1以上8以下の数を表す)で示される、オルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法。

【請求項8】混合を不活性気体雰囲気中室温～200℃の範囲内で行うことを特徴とする請求項7記載のオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法に関し、特に、環境負荷の大きい副生成物を生じることのない、単純な一段階の反応工程による、効率的かつ安定的な、含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

式 $(S_zR^9)_k$ (式中 z は1以上の数、 R^9 は二価の有機基、 k は1以上の数)で代表される繰り返し単位を分子内に有する含ケイ素ポリサルファイド重合体は、タイヤ、ゴムロール等を形成するためのジエン系ゴム組成物の改質用添加剤として知られている。例えば、特開平9-3248号公報には、メルカプトシランとジチオール及び二塩化硫黄から無水溶媒でシリル化ポリサルファイド重合体を合成する方法、およびシリル化ハロゲン化アルキルとジハロゲン化アルキルおよび金属ポリサルファイドを無水溶媒下でシリル化ポリサルファイド重合体を合成する方法が、記述されている。しかしこれらの方法は、有毒な塩化水素ガスが発生すること、完全無水状態で反応させる必要があること、大量の溶媒を必要とすること、生成物の粘度が高くなるので副生するハロゲン化金属との分離が難しい等の問題点があった。

【0003】

また、特開平10-120788号公報および特開平10-139939号公報には、末端にメルカプト基を有するポリサルフィド重合体とエポキシシランとを付加反応させて末端にシリル基を有するポリサルファイド重合体を合成する方法、および、末端に水酸基を有するポリサルファイド重合体とイソシアネートシランとの付加反応により末端にシリル基を有するポリサルファイド重合体を合成する方法が記述されている。しかし、末端にメルカプト基を有するポリサルフィド重合体とエポキシシランを付加反応させる方法においては、メルカプト基とエポキシ基の付加反応後生成する水酸基に起因してゲル化が発生すること、上記付加

反応によりアルコキシシリル基を導入後にアルカリ触媒の存在下硫黄を添加してサルファイド基の硫黄数を調整するという２段階の反応が必要であり効率が悪い等の問題があった。末端に水酸基を有するポリサルフィド重合体とイソシアネートシランを付加反応させる方法においても、ポリサルファイド重合体末端の水酸基とイソシアネートシラン中のアルコキシ基との縮合反応も同時に起こるため生成物が安定しないこと、イソシアネートシランが高価であること、上記縮合反応によりアルコキシシリル基を導入後、上記同様の硫黄数調整反応を行う必要があるので効率が悪い等の問題があった。

【0004】

また、特開 2000-63521 号公報には、末端にメルカプト基または水酸基を有するポリサルフィド重合体とビニルシランとを付加反応させて末端にシリル基を有するポリサルファイド重合体を合成することが記載されている。しかし、ポリサルファイド重合体とビニルシランとを付加反応させてシリル基を導入した後に、アルカリ触媒の存在下硫黄を添加してサルファイド基の硫黄数を調整するという２段階の反応が必要であり、効率が悪いという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、環境負荷の大きい副生物の生成が伴わない、効率的かつ安定的な含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にはオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（Ａ）脂肪族不飽和結合を含む一価の有機基がケイ素原子に結合した含ケイ素化合物と、（Ｂ）分子中に少なくとも２個のメルカプト基を含有するポリサルファイド重合体とを、（Ｃ）有機塩基またはアンモニアおよび（Ｄ）硫黄の存在下に混合することを特徴とする含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法に関する。

【0007】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

まず、本発明製造方法において原料となる各成分について説明する。

【0008】

(A) 成分は脂肪族不飽和結合を含む一価の有機基がケイ素原子に結合した含ケイ素化合物であり、好ましくは式(1)

【化3】



で表されるオルガノシランである。上式中の R^1 は炭素数1～10の一価炭化水素基またはアルコキシアルキレン基である。 R^1 の一価炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基が好ましい。 R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、デシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基が例示される。また、 R^1 のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基が例示される。また、 R^1 のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が例示される。また、 R^1 のアルコキシアルキレン基としては、メトキシエチレン基、エトキシメチレン基、エトキシプロピレン基が例示される。特に、 R^1 は、メチル基あるいはエチル基であることが好ましい。上式中の R^2 は炭素数1～15の脂肪族不飽和結合を含まない一価の炭化水素基であり、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が好ましい。 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、デシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基が例示される。また、 R^2 のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基が例示される。また、 R^2 のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が例示される。また、 R^2 のハロゲン化アルキル基としては、パーフルオロメチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基が例示される。また、特に、 R^2 はアルキル基、アリール基、であることが好ましい。また、上式中の R^5 は炭素数2～16の脂肪族不飽和結合を含んだ一価の炭化水素基であり、好ましくは、アルケニル基、アリール基置換アルケニル基、アクリロキシアルキル基またはメタクリロキシアルキル基である。

R⁵のアルケニル基としてはビニル基、アリル基、5—ヘキセニル基、4—ヘキセニル基、3—ヘキセニル基が例示される。R⁵のアリール基置換アルケニル基としてはスチリル基が例示される。R⁵のアクロキシアルキル基としては、アクロキシプロピル基が例示される。R⁵のメタクリロキシアルキル基としては、メタクリロキシプロピル基が例示される。特に、R⁵はアルケニル基、アクロキシアルキル基またはメタクリロキシアルキル基であることが好ましく、中でもビニル基、メタクリロキシプロピル基であることが好ましい。また、これら脂肪族不飽和結合を含んだ一価の炭化水素基は、組み合わせて使用しても差し支えない。上式中のaは0～3の整数であり、好ましくは0～2の整数である。

【0009】

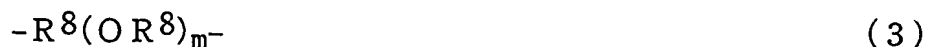
このような(A)成分としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルパーフルオロメチルエチルジメトキシシラン、5—ヘキセニルトリメトキシシラン、3—アクロキシプロピルトリメトキシシラン、3—メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

【0010】

(B)成分は、分子中に少なくとも2個のメルカプト基を含有するポリサルファイド重合体であり、好ましくは式(2)

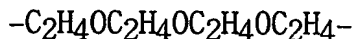
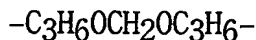
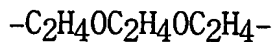
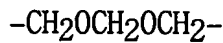


で表される分子鎖末端メルカプト基封鎖ポリサルファイド重合体である。(B)成分は25℃で粘度0.1～1000 Pa・sの液体であり、重量平均分子量が100～20000の範囲であることが好ましい。本成分は本質的に直鎖状分子構造を有するが、一部分岐状構造を含んでもよい。式中R³は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、炭素数2～10のアルキレンオキシアルキレン基および式(3)：

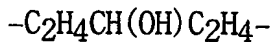
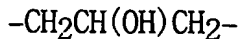


(式中R⁸は、同一または異種の炭素数1～10のアルキレン基であり、好ましく

はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が例示される。 m は2～20の整数を表し、2～4の整数であることが好ましい。)で表される二価の有機基および炭素数3～12のヒドロキシ置換アルキレン基からなる群から選ばれる二価の有機基である。 R^3 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が例示される。 R^3 のアリーレン基としては、フェニレン基、ベンジレン基、メチルベンジレン基が例示される。 R^3 のアルキレンオキシアルキレン基としては、メチレンオキシメチレン、エチレンオキシエチレン、プロピレンオキシプロピレンが例示される。 R^3 の式(3)で表される有機基としては、下記式:



で表される基が例示される。 R^3 のヒドロキシ置換アルキレン基としては、下記式:



で表される基が例示される。特に、式(3)で表される有機基が好ましく、中でも、下記式:



で表される二価の有機基が好ましい。また、これら二価の有機基は、組み合わせて使用しても差し支えない。また、式中の y は平均1.7以上2以下の数字である。式中の n は平均値で1～120の数であり、好ましくは平均値で5～60の数である。

【0011】

(B) 成分は、例えばパトリックらの米国特許第2466963号および特開平4-363325号公報に記載された方法により製造することができる。

【0012】

(B) 成分の配合量は、好ましくは前記 (A) 成分に対して 10～200 モル % となる量であり、より好ましくは 40～50 モル % である。これは、上記範囲下限未満であると (A) 成分が大過剰となって非効率だからであり、一方上記範囲上限を超えると未反応のメルカプト基に由来して粘度の上昇を招いたりする恐れがあるからである。

【0013】

(C) 成分は、有機塩基またはアンモニアである。有機塩基の代表例は、脂肪族アミン、モノアリアルアミン、水酸化第四級アンモニウム、スルホニウム塩基、含窒素環状有機塩基である。本成分は、(A) 成分と (B) 成分とを後記する (D) 硫黄の存在下付加反応させるための触媒であると同時に、分子中の硫黄結合数を調整するための触媒でもある。

【0014】

このような (C) 成分としては、アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリオクチルアミンなどの脂肪族アミン；アニリン、N, N'-ジメチルアニリンなどのモノアリアルアミン；ピリジン、キノリン、ピペリジンなどの含窒素環状有機塩基および、これらの混合物が例示される。これらの中でも脂肪族アミンが好ましく、第3級脂肪族アミン、特にトリエチルアミンがより好ましい。

【0015】

(C) 成分の配合量は、好ましくは前記 (A) 成分に対して 0.01～10 モル % となる量であり、より好ましくは 0.1～10 モル % である。これは、上記範囲下限未満であると反応が十分に進行しなくなる場合があるからであり、一方上記範囲上限を超えると非効率だからである。

【0016】

(D) 成分は硫黄である。本成分は上記の (C) 成分と共同して働き、(A) 成分と (B) 成分の付加反応および分子中の硫黄結合数調整のために用いられる。本成分を配合せず、(C) 成分を単独に用いた場合、(A) 成分と (B) 成分の付加反応は全く進行しない。(D) 成分の種類は、特に限定されない。この硫黄は無水の硫黄であることが好ましく、また、その形状は粉末状あるいはフレー

ク状であることが好ましい。

【0 0 1 7】

(D) 成分の配合量は、前記 (B) 成分中の (S_yR^3) で表されるくり返し単位 1 モルに対して、(D) 成分中の硫黄原子が 1 ~ 6 0 0 モル%となる量であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 3 0 0 モル%であり、最も好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 モル%である。より具体的には、本発明の含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体中の一くり返し単位中に 4 個の硫黄原子を有する、すなわち、テトラサルファイド構造を有するためには、上記 (A) 成分中のくり返し単位 1 モルに対して、硫黄原子が 2 0 0 モルパーセントとなる量であることが好ましい。また、同様にトリサルファイド構造を有するためには、硫黄原子が 1 0 0 モルパーセントとなる量であることが好ましく、ジサルファイド構造を有するためには、硫黄原子を 1 0 ~ 3 0 モルパーセントとなる量配合することが好ましい。

【0 0 1 8】

続いて、本発明の製造方法の製造条件などについて説明する。

【0 0 1 9】

本発明の含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法においては、前記 (A) 成分 ~ (D) 成分を均一に混合し、不活性ガス雰囲気下に室温 ~ 2 0 0 ℃ の温度範囲で反応を行うことが好ましい。より好ましい温度範囲は 4 0 ~ 1 1 0 ℃、最も好ましくは 6 0 ~ 9 5 ℃ である。上記温度範囲下限未満では反応が進行しにくく、上記温度範囲上限を超えると含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体が分解する恐れがある。また、より好ましい反応時間は 1 0 分 ~ 9 時間、最も好ましくは 1 ~ 3 時間である。不活性ガスとしては、窒素ガスが経済的に好ましい。また、反応熱の急激な上昇を避けるため、前記 (A) ~ (C) 成分を混合しつつ、反応温度内で前記 (D) 成分を分割して投入してもよい。

【0 0 2 0】

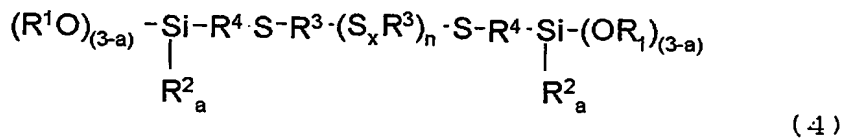
本発明の製造方法では、反応を溶媒中で行うこともできる。溶媒は特に限定され

ないが、(B)成分の溶解性の高い溶媒を選択することが好ましい。好ましい溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒が例示される。また、(A)成分としてアルコキシシランを使用する際に溶媒としてアルコール類を使用する場合には、珪素原子に結合するアルコキシ基と同様の基を有するアルコールを使用することが好ましい。これは、異なる基を有するアルコールを使用した場合には、アルコキシ基が交換反応を起こし、2種のアルコキシ基が混在した物になってしまうためである。ただし、意図的に2種のアルコキシ基を混在させるためであれば、差し支えない。

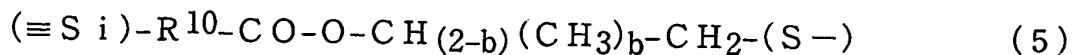
【0021】

反応終了後、必要により減圧下で加熱して未反応の原料を留去して、目的生成物である含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体を得る。得られる含ケイ素ポリサルファイド系重合体としては、下記式(4)：

【化4】

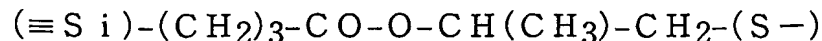


で表されるオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体であることが好ましい。式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a および n は上記と同様である。また、式中 R^4 は、(A)成分中の上記式(1)中の R^5 に含まれる脂肪族不飽和結合と(B)成分中のメルカプト基の水素原子が付加反応して生成した残基であり、炭素数2～16の二価の炭化水素基である。好ましい R^4 としては、炭素数2～16のアルキレン基、炭素数8～16のアリール基置換アルキレン基、または、炭素数5～16である下式(5)：



(式中 $(\equiv Si)$ および $(S -)$ は、それぞれ本二価の有機基が結合するケイ素原子および硫黄原子を表し、 R^{10} は、炭素数1～12のアルキレン基、 b は0または1の数を表す。)で表される二価の有機基が挙げられる。中でもアルキレン基または上記式(5)で表される有機基であることが好ましく、特にエチレン基

あるいは下式:



(式中 $(\equiv \text{Si})$ および $(\text{S}-)$ は、上記と同じ。) で表される二価の有機基であることが好ましい。また、 x は平均 1 以上 8 以下の数である。

【0022】

本発明の製造方法で得られた含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体は、シリカ、珪藻土などの無機粉末の表面改質剤として有用であり、無機充填剤が補強剤として配合された加硫可能なゴム組成物の補強性を更に向上させる添加剤として有用である。

【0023】

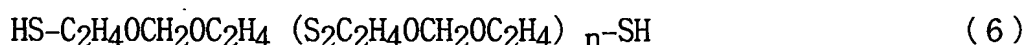
【実施例】

次に、本発明を実施例により説明する。

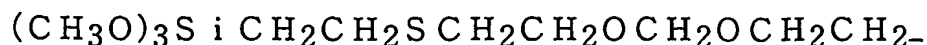
【0024】

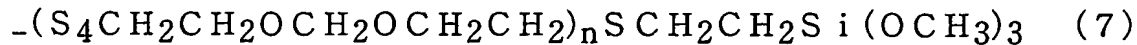
【実施例 1】

還流冷却器、温度計を備えた 200 ml の 4 ツ口フラスコに、窒素気流下、ビニルトリメトキシシラン 30.5 g (0.21 モル; 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製、商品名: SZ6300)、平均分子量 1000、粘度 1.2 Pa·s の下式 (6):



(式中 n は平均 5) で表される末端メルカプト基ジエトキシメタンジサルファイド重合体 100 g (0.10 モル; 東レファインケミカル株式会社製)、硫黄粉末 32 g (末端メルカプト基ジエトキシメタンジサルファイド重合体中の繰り返し単位 1 モルに対して 2.0 モル相当; 細井化学工業株式会社製)、トリエチルアミン 0.5 g (0.005 モル; 関東化学株式会社より購入) を投入し、65℃で 2 時間混合した後、室温まで冷却後、150℃/4 Torr の条件で未反応物を留去して赤褐色透明の液体 158.6 g を得た。その収率は 97.6% だった。得られた液体について、IR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR による同定を行い、これが、下記式 (7):



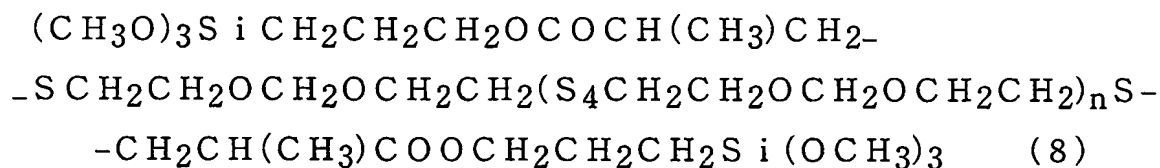


(式中 n は平均 5) で表されるアルコキシシリル基含有ポリサルファイド系重合体であることが確認した。

【0025】

【実施例 2】

還流冷却器、温度計を備えた 200 ml の 4 ツ口フラスコに、窒素気流下、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 52.1 g (0.21 モル; 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製、商品名: SZ6030)、平均分子量 1000、粘度 1.2 Pa·s の上述の式 (6) で表される末端メルカプト基ジエトキシメタンジサルファイド重合体 100 g (0.10 モル; 東レファインケミカル株式会社製)、硫黄粉末 32 g (末端メルカプト基ジエトキシメタンジサルファイド重合体中の繰り返し単位 1 モルに対して 2.0 モル相当; 細井化学工業株式会社製)、トリエチルアミン 0.5 g (0.005 モル; 関東化学株式会社より購入) を投入し、95℃で 2 時間混合した後、室温まで冷却後、150℃/4 Torr の条件で未反応物を留去して赤褐色透明の液体 179.4 g を得た。その収率は 97.4% だった。得られた液体について、IR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR による同定を行い、これが、下記式 (8) :



(式中 n は平均 5) で表されるアルコキシシリル基含有ポリサルファイド系重合体であることが確認した。

【0026】

【実施例 3】

還流冷却器、温度計を備えた 200 ml の 4 ツ口フラスコに、窒素気流下、ビニルトリメトキシシラン 30.5 g (0.21 モル; 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製、商品名: SZ6300)、平均分子量 1000、粘度 1.2 Pa·s の上述の式 (6) で表される末端メルカプト基ジエトキシメタンジサルファイド重合体 100 g (0.10 モル; 東レファインケミカル株式会社製)

、硫黄粉末 3.2 g (末端メルカプト基ジエトキシメタンジサルファイド重合体中の繰り返し単位 1 モルに対して 0.2 モル相当; 細井化学工業株式会社製)、トリエチルアミン 0.5 g (0.005 モル; 関東化学株式会社より購入) を投入し、65℃で 2 時間混合した後、室温まで冷却後、150℃/4 Torr の条件で未反応物を留去し、赤褐色透明の液体が 129.3 g 得られた。その収率は 96.7% だった。得られた液体について、IR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR による同定を行い、これが、下式 (9) :

$$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$$
$$\text{-(S}_{2.2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \quad (9)$$

(式中 n は平均 5) で表されるアルコキシシリル基含有ポリサルファイド系重合体であることが確認した。

【0027】

【比較例 1】

硫黄粉末を配合しなかった以外は実施例 1 と同様にして、65℃で 5 時間混合した。混合終了後、IR による同定を行った結果、全く反応が進行していないことが明らかとなった。

【0028】

【比較例 2】

トリエチルアミンを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、65℃で 5 時間混合した。混合終了後、IR による同定を行った結果、全く反応が進行していないことが明らかとなった。

【0029】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、有毒な塩化水素ガス・硫化水素ガス、廃棄処理が難しい硫黄化合物あるいはハロゲンを含んだ塩、その他の副生成物の生成がほとんどなく、脱水、脱塩、脱硫化水素などの工程を必要とせず、一段階の簡便な低温の反応工程により効率的かつ安定的に含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体を生産することができる。本発明の製造方法によれば、反応過程で水酸基のようなアルコキシシリル基と反応

する残基が生成せず、保存安定性に優れた含ケイ素ポリサルファイド系重合体、
特にはオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体を得ることができる。

【書類名】

要約書

【課題】 環境負荷の大きい副生物の生成が伴わない、効率的かつ安定的な含ケイ素ポリサルファイド系重合体、特にオルガノシリル基含有ポリサルファイド系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 脂肪族不飽和結合を含む一価の有機基がケイ素原子に結合した含ケイ素化合物と、(B) 分子中に少なくとも 2 個のメルカプト基を含有するポリサルファイド重合体とを、(C) 有機塩基またはアンモニアおよび (D) 硫黄の存在下に混合することを特徴とする含ケイ素ポリサルファイド系重合体の製造方法。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 8 2 6 2
受付番号	5 0 2 0 1 6 5 2 0 6 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 8 2 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社